

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 688 418

(21) N° d'enregistrement national :

92 02824

(51) Int Cl<sup>5</sup> : B 01 D 71/00, 67/00, 69/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10.03.92.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 17.09.93 Bulletin 93/37.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : LYONNAISE DES EAUX - DUMEZ  
(SA.) — FR.

(72) Inventeur(s) : Rouziés Patricia, Abidine Nouhad et  
Aptel Philippe.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Office Blétry.

(54) Membranes permselectives contenant un gel hydrophile immobilisé, et leur préparation.

(57) L'invention concerne une membrane permselective  
constituée d'une membrane support contenant un réseau  
continu d'un gel insoluble dans l'eau et hydrophile suscep-  
tible de gonfler en présence d'eau. Des exemples de tels  
gels sont le gel de dextrane réticulé à la diméthylolurée ou  
les gels de diméthylolurée polycondensée.

Outre la modification du caractère hydrophile, la pré-  
sence d'un gel immobilisé dans la structure poreuse de la  
membrane support permet d'obtenir diverses combinai-  
sons de propriétés utilisables dans les domaines d'applica-  
tion des gels et des membranes permselectives.

FR 2 688 418 - A1



L'invention concerne des membranes permsélectives contenant un gel hydrophile immobilisé.

L'un des inconvénients des membranes permsélectives est leur tendance au colmatage par adsorption à leur surface ou à l'intérieur de leur structure poreuse de composés organiques, comme par exemple des protéines. Un des moyens connus pour limiter cette adsorption est d'avoir recours à des membranes hydrophiles, comme par exemple des membranes à base de cellulose ou à base de dérivés cellulosiques.

Lorsque le matériau constitutif de la membrane a un caractère hydrophobe, il a été décrit des moyens pour limiter l'adsorption en surface ou même en profondeur de la structure poreuse soit par modification du matériau poreux de la membrane par introduction de groupements hydrophiles, soit par enduction de la membrane à l'aide d'un composé hydrophile.

En ce qui concerne la modification du matériau poreux lui-même, on peut citer par exemple la sulfonation de la polysulfone utilisée pour la préparation de membranes d'ultrafiltration.

Dans le cas de l'enduction, on procède soit par dépôt en surface de la membrane d'une solution contenant l'agent modifiant hydrophile soit par imprégnation en statique ou par filtration de cette solution dans toute l'épaisseur. Cette étape de dépôt ou d'imprégnation est suivie par une étape d'égouttage ou même de rinçage qui ne laisse qu'un fin dépôt de solution sur la surface de la membrane et/ou sur la surface des pores. Enfin une évaporation du solvant par chauffage suivie parfois

d'une irradiation termine le traitement. Après le traitement, le matériau subit un rinçage pour éliminer les composés qui ne sont pas adsorbés de façon réversible.

5 Les solutions d'enduction sont très souvent de simples solutions de polymère ou d'un soluté de bas poids moléculaire. Le polymère est hydrophile et on peut citer par exemple la méthylcellulose, l'alcool polyvinylique, l'éthyl-cellulose ainsi que d'autres  
10 dérivés cellulosiques, ou bien des polymères hydrophiles à fonction amine ou amide tels que le polyacrylamide, le polyméthacrylamide, un poly(oxyéthylène), un copolymère oxyde de propylène/oxyde d'éthylène, ou une polyéthylèneimine.

15 Parmi les solutés de plus bas poids moléculaire, on rencontre souvent des tensio-actifs comme un tensio-actif naturel tel que la lécithine, un ester de propylèneglycol, un nonylphénolpolyéthoxylate, un octyl-phénoxy polyéthoxyéthanol (Triton®), etc. Le traitement  
20 utilisé dans ce cas pour fixer l'agent modifiant est un simple séchage par traitement thermique du matériau qui élimine les solvants par évaporation.

Les solutions d'enduction peuvent être beaucoup plus complexes que les précédentes. Elles peuvent être  
25 constituées de polymères ou de prépolymères ainsi que d'agents réticulants et de catalyseurs qui permettront, au cours du traitement thermique ou de l'irradiation, de réticuler ou polymériser les composés pré-adsorbés sur la membrane, en les rendant ainsi insolubles dans  
30 l'eau. L'irréversibilité de la modification est généralement supérieure à celle obtenue avec les agents modifiants non réactifs.

Des exemples de solutions d'enduction réactives sont des compositions contenant de l'acrylamide en présence  
35 de benzophénone qui est insolubilisé par traitement thermique ou par irradiation, une composition contenant

un acrylate d'hydroxyalkyle en présence de persulfate d'ammonium ou de potassium avec insolubilisation par traitement thermique ou par irradiation, ou une composition contenant de la vinylpyridine et du  
5 divinylbenzène en présence de peroxyde de benzoyle insolubilisé par traitement thermique.

Les membranes modifiées par enduction conservent pour l'essentiel leur porosité originelle puisque le polymère hydrophile déposé se présente sous la forme  
10 d'une couche ultramince adsorbée à la surface de la membrane et/ou à la surface des pores et qu'il ne gonfle que très peu en présence d'eau.

Il est fourni selon la présente invention une membrane modifiée, se distinguant très nettement des  
15 autres membranes obtenues par enduction ou par modification du matériau, en ce qu'elle comporte sur sa surface et dans toute sa structure un réseau continu de gel hydrophile insoluble mais gonflant en présence d'eau. On a trouvé de façon surprenante que, bien que le  
20 gel hydrophile préparé en dehors de la membrane perméable ne présente aucune propriété mécanique susceptible de préserver son intégrité en présence d'eau, lorsqu'il est préparé dans une membrane poreuse, il y forme un réseau continu et reste insolubilisé ou  
25 immobilisé même après des cycles répétés de gonflement et de séchage.

Le gonflement du gel au contact de l'eau conduit à des propriétés particulièrement intéressantes intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un solide.  
30 La modification de la membrane poreuse par insertion d'un gel continu gonflable fournit au produit modifié les propriétés d'un gel tout en conservant les propriétés mécaniques du support poreux et en conservant au moins en partie les propriétés spécifiques de ces  
35 membranes de support (perméabilité, légèreté, propriétés isolantes, etc... selon la nature du matériau).

Le produit ainsi modifié dit ici "à gel immobilisé" comporte donc une combinaison de propriétés qui peuvent être ajustées en choisissant judicieusement la membrane poreuse initiale et la nature ou la quantité du composé hydrophile inclus dans la membrane, propriétés dont  
5 certaines peuvent encore être modifiées par le taux de gonflement qu'on autorise au gel.

Le champ d'application de ces produits modifiés concerne aussi bien celui des gels que celui des  
10 membranes (adsorption, chromatographie, diffusion contrôlée ou facilité de substances, ultrafiltration, pervaporation, dialyse, etc...).

Il est donc fourni selon la présente invention une membrane poreuse constituée par un réseau interconnecté de pores, contenant un réseau continu de gel hydrophile  
15 susceptible de gonfler en présence d'eau et insoluble. La membrane peut être constituée par une substance minérale (céramique, métaux) ou un composé polymère organique poreux, par exemple polysulfone, poly(fluorure de vinylidène), polyétherimide, dérivés cellulosiques,  
20 polyacrylonitrile,... pour ne citer que les composés les plus utilisés pour la fabrication des membranes.

Comme exemples de gel hydrophile gonflable que l'on peut utiliser dans la présente invention, on citera les  
25 gels de dextrane dont on sait qu'ils ont une faible propriété d'adsorption des protéines, ou des gels de diméthylolurée polycondensée, mais d'autres gels hydrophiles gonflables peuvent également être utilisés.

Le choix de la nature chimique du gel permet de  
30 privilégier le mécanisme de transfert d'un ou plusieurs solutés à travers le matériau poreux. Ainsi l'affinité chimique du couple gel/soluté à extraire, et la taille du gel, permettent de réaliser des matériaux de sélectivité choisie.

35 Le gel peut également être modifié pendant ou après sa formation, par exemple par introduction de

groupements ioniques qui permet d'obtenir une membrane échangeuse d'ions, introduction de groupements fonctionnels spécifiques dans l'agent de réticulation utilisé pour former le gel, et enfin on peut choisir la  
5 masse moléculaire et la quantité de gel pour régler la perméabilité du matériau poreux en fonction des besoins à satisfaire.

La présente invention fournit également un procédé de préparation des membranes poreuses décrites  
10 précédemment, procédé qui consiste à imprégner une membrane avec une solution aqueuse d'un composé hydrophile et hydrosoluble susceptible de donner un gel gonflable en présence d'eau et transformation du composé hydrosoluble en un gel insoluble immobilisé dans le  
15 réseau poreux de la membrane.

Bien entendu, une des conditions pour l'obtention d'un gel continu immobilisé dans la structure poreuse est que le composé hydrosoluble choisi pénètre dans la structure poreuse au cours de l'étape d'imprégnation.  
20 Cette condition est remplie si en particulier les dimensions des chaînes de polymère en solution aqueuse sont inférieures à celles des pores.

Par ailleurs, si les dimensions des chaînes sont supérieures à certains pores de la membrane, du gel n'y  
25 sera pas présent et la présente invention comprend également les membranes à gel immobilisé dans lesquelles le réseau de gel continu n'occupe pas la totalité du réseau interconnecté de pores.

Selon la nature chimique du composé hydrosoluble de  
30 départ, l'obtention du gel se fait par réticulation, polymérisation, polycondensation, etc.

L'invention va maintenant être décrite par rapport à des exemples de préparation et d'utilisation mais n'est bien entendu pas limitée à ces exemples qui sont  
35 simplement illustratifs.

Le matériau poreux utilisé dans les exemples est une fibre creuse de microfiltration (membrane tubulaire) à base de polysulfone. Les conditions de préparation de la fibre sont telles que les caractéristiques initiales principales de la fibre sont comme suit :

Diamètre extérieur 1,4 mm

Diamètre intérieur 0,9 mm

Diamètre des pores : 0,6-0,8  $\mu\text{m}$  sur la surface externe

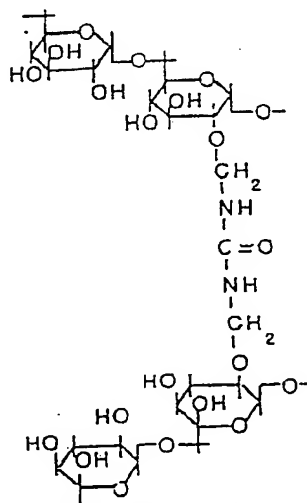
$L_p$  (coefficient de perméabilité hydraulique)  $35 \cdot 10^{-10}$  m/s.Pa.

#### 10 Exemple 1

Préparation d'une membrane à gel de dextrane immobilisé

Les gels de dextrane utilisés en particulier en chromatographie par perméation de gel sont en général réticulés à l'aide de l'épichlorhydrine du glycol. Ce produit est toxique et pose des problèmes lors de la fabrication du gel. En outre il pourrait être intéressant d'apporter au gel de dextrane des groupements fonctionnels autres que les groupements hydroxy seuls présents dans la structure du gel de dextrane réticulé par l'épichlorhydrine du glycol. Pour ce faire, on a utilisé dans le présent exemple une réticulation du dextrane par de la diméthylolurée, dont l'action de réticulation sur la cellulose est connue.

La formule ci-dessous représente un pontage possible obtenu avec de la diméthylolurée, entre deux chaînes polymères de dextrane



La diméthylolurée ayant cependant tendance à subir une polycondensation, il faut respecter certaines conditions afin de favoriser la réticulation du dextrane au détriment de cette réaction secondaire de polycondensation. Afin de minimiser cette tendance à la polycondensation, les groupements hydroxy de la diméthylolurée sont étherifiés par mise en suspension de la diméthylolurée dans une solution de méthanol en présence d'acide orthophosphorique.

On prépare une solution de diméthylolurée étherifiée par du méthanol en mettant en suspension 25 g de diméthylolurée dans 75 g de méthanol acidifié par 1 g d'acide orthophosphorique. Sous agitation et à température ambiante, la diméthylolurée se solubilise dans le méthanol sous la forme de diméthylolurée étherifiée par le méthanol au bout d'1 h. On arrête la réaction à ce stade en neutralisant la solution à pH 7,6 par addition de quelques millilitres d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium.

On prépare séparément une solution aqueuse de dextrane en solubilisant 50 g de dextrane dans 350 g d'eau désionisée.

On réunit ensuite les deux solutions et on y plonge les membranes pendant 4-5 h. La membrane est ensuite égouttée et subit un traitement thermique pendant 40 mn à 80°C pour réticuler le dextrane avec la diméthylolurée partiellement étherifiée.

On constate que la quantité de gel présent dans la structure poreuse est d'autant plus importante que la masse moléculaire du dextrane est élevée. Quant à la perméabilité hydraulique de la membrane modifiée, elle est inversement proportionnelle à la quantité de gel contenu. Le tableau suivant résume ces constatations.



TABLEAU 1

essai	* Mw (10 <sup>+3</sup> )	**M (%)	***Lp (10-10 m/s.Pa)
0	-	-	35
1	6	1,5	28,4
2	40	3	25
3	70	9,4	16
4	500	22	0
5	2000	28,5	0

\*Mw : masse moléculaire du dextrane (daltons)

\*\*M : quantité de gel présent dans la structure poreuse, exprimée en pourcentage massique. Elle est déterminée par pesées de la membrane séchée avant et après modification.

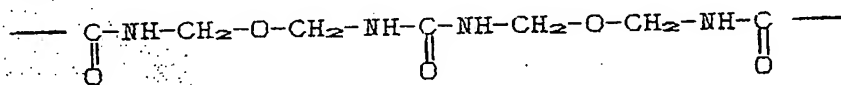
\*\*\*Lp : coefficient de perméabilité hydraulique.

### Exemple 2

Préparation d'une membrane à gel de diméthylolurée immobilisé

La diméthylolurée (DMU) peut se polycondenser à température ambiante et en milieu acide en donnant une structure diméthylène-éther de forme gel. A plus forte température, cette structure se transforme en structure diaminométhylène par libération de formol et donne une forme filmogène. Il est donc possible d'obtenir la forme gel de la diméthylolurée polycondensée à température ambiante, sans traitement thermique. La durée de la polycondensation dépend de la température exacte et du catalyseur utilisé.

La structure supposée de la diméthylolurée polycondensée sous forme gel est la suivante



On obtient une membrane à gel de diméthylolurée immobilisé en imprégnant la membrane dans une solution aqueuse de diméthylolurée en présence de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , utilisé comme catalyseur). La polycondensation de la diméthylolurée sous forme gel s'effectue à la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) et en 48 h.

On constate que la quantité de gel présent dans la structure poreuse est proportionnelle à la concentration en diméthylolurée dans la solution d'imprégnation, et la perméabilité finale lui est inversement proportionnelle. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

essai	*solution	**M (%)	***Lp(10-10 m/s.Pa)
-	-	-	35
1	1% DMU 0,5% $\text{NH}_4\text{Cl}$	6	17,3
2	2% DMU 0,5% $\text{NH}_4\text{Cl}$	14,2	12,5
3	3% DMU 0,5% $\text{NH}_4\text{Cl}$	24	6,5

\* : les concentrations des constituants des solutions d'enduction sont données en pourcentage massique

\*\*M : pourcentage massique de gel dans la structure poreuse

\*\*\*Lp : coefficient hydraulique des membranes modifiées.

### Exemple 3

Détermination des propriétés des membranes à gel immobilisé

A - Observations au microscope

On observe au microscope (grossissement x100 et x400) des sections de membranes et l'on constate que le gel n'est visible dans la structure poreuse de la membrane que lorsqu'il a adsorbé de l'eau (en général jusqu'à 300-350 % de son poids). A l'état sec et à ce

grossissement, l'existence pourtant réelle d'un gel est difficile à détecter.

B - Caractère hydrophile des membranes à gel immobilisé

5 On détermine le caractère hydrophile de telles membranes par des mesures de mouillabilité. La méthode consiste à déposer sur les membranes préalablement aplaties et séchées une goutte d'eau de 2  $\mu$ l et à déterminer l'angle  $\theta$  intérieur à la goutte. Lorsque  $\theta$  10 est inférieur à 90°, la surface est dite hydrophile. Elle l'est d'autant plus que les angles mesurés sont faibles.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec les membranes des exemples 1 et 2.

15

TABLEAU 3

membrane	PSF	PSF/gel DMU <sup>&lt;1&gt;</sup> (ex. 2)	PSF/gel dextrane <sup>&lt;2&gt;</sup> (ex. 1)
$\theta$	73	50	64

<1> Solution de modification à 3% de DMU

20 <2> Dextrane de Mw = 40 000 daltons

C - Essais de filtration

1. Adsorption des protéines

Il est connu que les membranes en polysulfone sont colmatées par les protéines qui s'adsorbent de façon 25 irréversible, et l'on sait également que l'hydrophilie de la surface de contact diminue l'adsorption des protéines.

Les membranes obtenues dans les exemples 1 et 2 sont mises en suspension dans des solutions de sérum-albumine bovine (SAB) à différentes concentrations et on estime 30 les quantités adsorbées de protéines par la différence des mesures de perméabilité hydraulique  $L_p$  des membranes sans imprégnation ( $L_{p0}$ ) et avec imprégnation ( $L_{pimp}$ ). La quantité adsorbée est considérée comme étant d'autant

plus importante que la différence obtenue est élevée. Le tableau 4 suivant

donne les valeurs  $\frac{L_{p0} - L_{pimp}}{L_{p0}} \times 100$  des membranes ayant subi une imprégnation dans une solution de protéines à pH 4,7.

TABLEAU 4

Concentration en SAB (g/l)		0,1	1	10
10	membrane PSF ( $L_{p0} = 3,5$ )	14%	55%	76%
	membrane PSF/dextrane* ( $L_{p0} = 25$ )	2%	30%	57%
	membrane PSF/DMU** ( $L_{p0} = 17,3$ )	4%	36%	58%

15      \* Type 2 du tableau 1      \*\* Type 1 du tableau 2

Cet essai montre bien que les membranes avec gel immobilisé sont moins sensibles à l'adsorption des protéines que les membranes non modifiées.

## 2. Filtration d'eau brute

20      Pour comparer les propriétés de filtration de membranes avant et après modification, on utilise une fibre creuse de polysulfone non modifiée et une fibre creuse avec gel de dextrane immobilisé (membrane n°2 de l'exemple 1) pour filtrer de l'eau de Seine (COT 25      3,9mg/l, turbidité 10 NTU). Les essais sont réalisés en parallèle sur deux modules équipés chacun de dix fibres creuses d'une longueur de 100 cm et sous une pression moyenne de  $10^5$ Pa. L'eau brute alimente le module à l'extérieur des fibres creuses en régime frontal. Les 30      cycles de filtration sont entrecoupés régulièrement d'un cycle de rétrolavage, consistant à inverser les pressions pour nettoyer à l'aide d'eau filtrée les matières déposées lors du cycle de filtration précédent. Ces rétrolavages sont effectués sous une pression 35      moyenne de  $2 \cdot 10^5$ Pa toutes les 30 mn pendant 45 s.

Les flux obtenus au cours du temps avant et après les cycles de rétrolavage sont rassemblés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

	Temps (mn)	Flux (l/h.m <sup>2</sup> )	
		Membrane PSF	Membrane PSF modifiée (n°2 ex.1)
5	{ 56	75	103
	{ 61	100	138
	{ 181	70	87
	{ 185	77	109
	{ 1200	32	73
10	{ 1206	32	93

Bien que la membrane PSF ait un débit supérieur à celui de la membrane avec gel immobilisé lorsqu'on y fait passer de l'eau propre, on constate d'après le tableau 5 que, dès la première heure de filtration d'eau de Seine, le flux mesuré sur la membrane avec gel immobilisé dépasse celui de la membrane non modifiée et la différence s'accroît encore plus nettement au bout de 20 heures de filtration. D'autre part l'efficacité des rétrolavages reste notable pour la membrane avec gel immobilisé alors qu'elle n'existe plus après 20 heures pour la membrane non modifiée.

### REVENDECATIONS

1.- Membrane permsélective, caractérisée en ce qu'elle contient un réseau immobilisé continu d'un gel hydrophile susceptible de gonfler en présence d'eau et insoluble.

5        2.- Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la membrane support est en polymère synthétique.

10       3.- Membrane selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polysulfones, les poly(fluorures de vinylidène), les polyétherimides, les polyacrylonitriles et les dérivés cellulosiques.

15       4.- Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le gel hydrophile est un gel de dextrane.

5.- Membrane selon la revendication 4, caractérisée en ce que le gel de dextrane est un gel de dextrane réticulé par de la diméthylolurée.

20       6.- Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le gel hydrophile est de la diméthylolurée polycondensée.

7.- Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est sous forme tubulaire.

25       8.- Procédé de préparation d'une membrane permsélective selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on imprègne une membrane support à l'aide d'une solution aqueuse d'un composé hydrophile et hydrosoluble

susceptible de donner un gel gonflable en présence d'eau, et on transforme le composé hydrosoluble en un gel insoluble immobilisé dans le réseau poreux de la membrane support.

5        9.- Procédé de préparation selon la revendication 8, caractérisé en ce que la transformation du composé hydrosoluble en gel insoluble immobilisé se fait par réticulation.

10       10.- Procédé de préparation selon la revendication 8, caractérisé en ce que le gel insoluble immobilisé est obtenu par réticulation de dextrane à l'aide de diméthylolurée partiellement étherifiée.

15       11.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la transformation du composé hydrosoluble en gel insoluble immobilisé se fait par polycondensation.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le gel insoluble immobilisé est obtenu par polycondensation de diméthylolurée.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9202824  
FA 468636

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	GB-A-2 224 668 (DOMNICK HUNTER FILTERS LTD) * abrégé; revendications; exemples 1-9; tableau 1 * * page 1, ligne 17 - ligne 21 * * page 2, ligne 16 - ligne 35 * ---	1-4,8,9
X	US-A-5 049 275 (GILLBERG) * abrégé; revendications 28,37,38 * * colonne 3, ligne 55 - ligne 68 * * colonne 5, ligne 32 - ligne 47 * * colonne 6, ligne 47 - ligne 64 * ---	1-3,8,9
X	FR-A-2 361 439 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) * revendications 1,2,14-19 * * page 3, ligne 1 - ligne 2 * * page 7, ligne 7 - ligne 28 * * page 9, ligne 1 - ligne 5 * * page 11, ligne 6 - ligne 26 * ---	1-3,7-9, 11
X	US-A-4 006 069 (NUBUO HIRATSUKA) * le document en entier * ---	1-3,8,9
A	US-A-4 239 714 (SPARKS) * abrégé * * colonne 3, ligne 55 - ligne 65 * -----	5,6,11, 12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B01D
Date d'achèvement de la recherche 07 DECEMBRE 1992		Examineur HOORNAERT P.G.R.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		